

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279570

(43)Date of publication of application : 26.10.1993

(51)Int.Cl.

C08L 83/06

C08K 5/07

C08K 5/17

(21)Application number : 04-129263

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1992

(72)Inventor : KIMURA TSUNEO
ARAI MASATOSHI

(54) ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION RAPIDLY CURABLE AT ROOM TEMPERATURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having good rapid-curability and good curability in the deep part by incorporating a compound containing CO group(s) and a compound containing NH₂ group(s) into a specified diorganopolysiloxane or polyoxyalkylene having the molecular chain terminals blocked with hydrolyzable silyl groups.

CONSTITUTION: This composition contains a diorganopolysiloxane or polyoxyalkylene (A) having the molecular chain terminals blocked with hydrolyzable silyl groups and having a viscosity at 25° C of 25-1,000,000cSt, an organic compound (B) having at least one C=O group in the molecule in an amount sufficient to provide a C=O group content of 0.001-1mol per 100g of component A, and an organic compound (C) having at least one NH₂ group in the molecule in an amount sufficient to provide an NH₂ group content of 0.001-1mol per 100g of component A, wherein the C=O groups of component B are reactive with the NH₂ groups of component C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2811134

[Date of registration]

07.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279570

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/06	L R T	8319-4 J		
C 0 8 K 5/07				
5/17				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-129263

(22)出願日 平成 4 年(1992) 3 月30日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72)発明者 木村 恒雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 荒井 正俊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54)【発明の名称】 室温速硬化性オルガノポリシロキサン組成物

(57)【要約】

【構成】 分子鎖両端が加水分解性シリル基で封鎖されたジオルガノポリシロキサン若しくはポリオキシアルキレンをベースポリマーとし、これに、カルボニル基含有有機化合物及びアミノ基含有有機化合物を配合して成る縮合硬化型室温硬化性ゴム組成物。

【効果】 空気中の水分による硬化と同時に、カルボニル基とアミノ基との脱水縮合により水分が組成物中に生成するので、速硬化性が著しく向上するばかりか、深部硬化性も顕著に向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子鎖両末端が加水分解性シリル基で封鎖され、25℃での粘度が25～1000,000センチストークスであるジオルガノポリシロキサンもしくはポリオキシアルキレンポリマー、(B) 一分子中に少なくとも1個のC＝O基を有する有機化合物、前記 (A)成分100g 当たりC＝O基が 0.001～1 モルとなる量(C) 一分子中に少なくとも1個のNH₂ 基を有する有機化合物、前記 (A)成分100g 当たりNH₂ 基が 0.001～1 モルとなる量を含む、且つ前記 (B)及び (C)成分は、それらが有するC＝OとNH₂ 基とが互いに反応性を有するように選択されていることを特徴とする室温速硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の組成物を硬化して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は室温速硬化性オルガノポリシロキサン組成物、特に速硬化性、深部硬化性が良好な縮合硬化型の室温速硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】縮合硬化型の室温速硬化性オルガノポリシロキサン組成物については、従来、架橋剤を極限まで減量して加水分解による架橋速度を向上させた1液タイプのもの、架橋剤と硬化剤を別梱包とした2液タイプのものが知られている。しかし、1液タイプの前記組成物は、表面からの硬化速度が早いというだけであり、深部硬化には一定の時間が必要であり、速硬化性とは言えない。2液タイプの前記組成物においては、深部硬化性には比較的優れているものの、2液混合する割合が1：1でないため取扱いが面倒であり、また、自動混合機などに適合しにくいという欠点がある。更に、深部まで完全に硬化させるには架橋剤と硬化剤の添加量を厳密に規定するか、深部硬化剤として水を加えることが必要である。一方、付加硬化型のオルガノポリシロキサン組成物においては、2液混合する割合が1：1であり作業性に優れるが、通常、硬化には加熱炉が必要である。また付加毒の存在下で硬化触媒が被毒されるため、作業環境が限定されるという欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、室温での速硬化性に優れているとともに、深部までの硬化性も良好な縮合硬化型の室温速硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 分子鎖両末端が加水分解性シリル基で封鎖され、25℃での粘度が25～1000,000センチストークスであるジオルガノポリシロキサンもしくはポリオキシアルキレンポリマ

一、(B) 一分子中に少なくとも1個のC＝O基を有する有機化合物、前記 (A)成分100g 当たりC＝O基が 0.001～1 モルとなる量(C) 一分子中に少なくとも1個のNH₂ 基を有する有機化合物、前記 (A)成分100g 当たりNH₂ 基が 0.001～1 モルとなる量を含む、且つ前記 (B)及び (C)成分は、それらが有するC＝OとNH₂ 基とが互いに反応性を有するように選択されていることを特徴とする室温速硬化性オルガノポリシロキサン組成物が提供される。

【0005】本発明は、縮合硬化時に必要な水を直接添加するのでなく、C＝O二重結合を有する有機化合物とNH₂ 基を有する有機化合物の反応により組成物内に水を発生させ、これにより組成物の深部硬化性、速硬化性を向上させることに成功したものである。

【0006】即ち、本発明によれば、大気中の水分の存在により生じる架橋反応に平行して、成分(B) の化合物と成分(C) の化合物とが、下記式(1)、

【化1】



【式中、R及びR' は、有機基である】で示される脱水縮合反応を行い、これによって組成物中の深部に水分を生じる。従って、該組成物の速硬化性が向上するとともに、組成物の深部での硬化性も著しく向上するのである。これにより、従来、深部硬化剤として水を加えていた場合に見られた水の分離、チクソ性の増加による作業性の低下などの問題も解決することができた。

【0007】(A) 成分

(A)成分はベースポリマーであり、ジオルガノポリシロキサン及びポリオキシアルキレンの少なくとも1種が使用される。

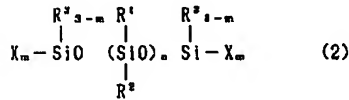
【0008】本発明において、これらベースポリマーの何れも、分子鎖両末端が加水分解性シリル基で封鎖されていることが必要である。即ち、この加水分解性基の存在により、かかるポリマーは、水分の存在により加水分解及び重縮合して、ゴム弾性体の硬化物を形成する。この加水分解性シリル基は、ケイ素原子に少なくとも1個の加水分解性基が結合したものであり、加水分解性基としては、カルボキシ基、ケトオキシム基、アルコキシ基、アルケノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基等を例示することができる。ケイ素原子に結合しているこれらの加水分解性基は、1個に限定されず、2個あるいは3個の加水分解性基が同一のケイ素原子に結合していてもよい。また、これらの加水分解性基が結合しているケイ素原子には、当然、他の有機基が結合しているが、かかる有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基あるいはこれらの基の水素原子が部分的にハロゲン原子などで置換された基、例えばクロロメチル基、3,3,3-トリフクロ

プロピル基等を例示することができる。

【0009】また (A)成分のベースポリマーは、25℃での粘度が25~1,000,000 cSt の範囲にあることが必要である。粘度がこの範囲外であるときは、満足する特性を有するゴム硬化物を形成することが困難となったり、作業性が低下する等の不都合を生じる。

【0010】上述したベースポリマーの内、ジオルガノポリシロキサンとしては、例えば下記一般式(2)：

【化2】



〔式中、 $R^1 \sim R^2$ は、同一でも異なってもよく、非置換または置換の一価の炭化水素基であり、 X は、前述した加水分解性基であり、 m は、1~3の整数であり、 n は、正の整数である。〕で表されるものが適当である。ここで、前記 $R^1 \sim R^2$ としては、前記加水分解性シリル基に関して例示した加水分解性基以外の有機基を挙げることができる。さらに、 n は、このジオルガノポリシロキサンの、前述した範囲の粘度を有するものであることから、通常、10以上の整数である。

【0011】また、前述したベースポリマーの内、ポリオキシアルキレンポリマーとしては、主鎖を構成するオキシアルキレン単位が、 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 等であるものを挙げることができるが、入手の容易さ、価格の点から特に $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 単位で主鎖が構成されているものが好ましい。勿論、主鎖を構成するオキシアルキレン単位は、1種類のみでなく2種類以上の単位が混合されていても良い。尚、かかるオキシアルキレン単位から成る主鎖の両端への前述した加水分解性シリル基の導入は、例えば末端にアリル基を有するオキシアルキレンポリマーと加水分解性シリル基を有するヒドロシランとを白金触媒の存在下で付加反応させるか、あるいは末端にアリル基を有するオキシアルキレンポリマーと加水分解性シリル基を有するハロゲン化アルキルシランとを、金属ナトリウムもしくは金属カリウムの存在下で縮合反応させること等により行うことができる。

【0012】(B)成分

(B)成分のカルボニル基含有有機化合物は、後述する(C)成分のアミノ基含有有機化合物と反応して、硬化剤として作用する水を組成物中の深部に発生させるものである。かかる有機化合物としては、前記式(1)で示されるような反応を示す反応性のカルボニル基を有するものであれば、任意のものを使用することができるが、一般的には、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、アクリル酸エチル、ブチロラクトンなどの

エステル類、ジメチルフォルムアミド、ジエチルアセトアミド、ブチロラクタムなどのアミド類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸などのカルボン酸類、およびこれらを官能基として有するシランカップリング剤、その他、 $C=O$ 基を有するポリマー、オリゴマーなどが例示される。本発明においては、(C)成分の反応時における立体障害性の見地から、特にカルボニル基の α 位の炭素原子が1級、2級または芳香族環の一部であるものが好適に使用される。この α 位の炭素原子が、通常の3級の炭素原子である場合には、アミノ基との反応性に劣り、所望の効果が得られない場合がある。また、これらの化合物は1種類に限定される必要はなく、2種類以上の使用も可能である。

【0013】なお、この(B)成分の配合量は、そのカルボキシル基量が(A)成分 100g 当たり、0.001~1モルの範囲、好ましくは0.01~0.1モルの範囲とする必要がある。0.001モル未満では十分な深部硬化性が発現せず、1モルを超えると得られる弾性体硬化物が目的とする物性を示さなくなる。

20 【0014】(C)成分

(C)成分のアミノ基含有有機化合物は、先に述べた通り、(B)成分と反応して硬化剤として作用する水を組成物中の深部に発生させる。かかる有機化合物としては、前記式(1)で示されるような反応を示す反応性のアミノ基を有するものであれば、任意のものを使用することができるが、一般的には、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、アニリンなどのアミン類、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのNH₂基を官能基として有するシランカップリング剤、NH₂基を有するポリマー、オリゴマーなどが例示される。本発明においては、(B)成分の反応時における立体障害性の見地から、特にアミノ基の α 位の炭素原子が1級、2級または芳香族環の一部であるものが好適に使用される。この α 位の炭素原子が、通常の3級の炭素原子である場合には、カルボニル基との反応性に劣り、所望の効果が得られない場合がある。また、これらの化合物は1種類に限定される必要はなく、2種類以上の使用も可能である。

【0015】なお、この(B)成分の配合量は、そのカルボキシル基量が(A)成分 100g 当たり、0.001~1モルの範囲、好ましくは0.01~0.1モルの範囲とする必要がある。0.001モル未満では十分な深部硬化性が発現せず、1モルを超えると得られる弾性体硬化物が目的とする物性を示さなくなる。

【0016】硬化性組成物

本発明の組成物は上記した(A)~(C)成分の所定量を乾燥雰囲気中で均一に混合することにより一液型の室温速硬化性組成物として得られる。この場合、保存性を確保するために、成分(B)または(C)をマイクロカプセル化して配合した一液型の室温速硬化性組成物とすること

や、2液梱包して使用時にこれを混合する方式とするこ
とも可能である。また、その場合には2液を1:1混合
とすることも可能である。

【0017】また、室温での速硬化性及び深部硬化性が
阻害されない限り、種々の配合剤を添加することも可能
であり、例えば有機スズエステル、有機チタン酸エステ
ル、テトラメチルグアニジルプロビルトリメトキシシラ
ンなどの縮合触媒；メチルトリメトキシシラン、メチル
トリプロペノキシシラン、ビニルトリブタノキシムシラ
ン、メチルトリアセトキシシランなどの保存安定剤；煙
霧質シリカ、沈降性シリカ、二酸化チタン、酸化アルミ
ニウム、石英粉末、炭素粉末、タルクおよびベントナイ
トなどの補強剤；アスベスト、ガラス繊維および有機織
維などの繊維質充填剤；顔料、染料などの着色剤；ベン
ガラおよび酸化セリウムなどの耐熱性向上剤；耐寒性向
上剤；脱水剤；防錆剤；γ-グリシドキシプロビルトリ
エトキシシランなどの接着性向上剤；トリオルガノシロ
キシ単位およびSiO₂単位よりなる網状ポリシロキサン
などの液状補強剤；等を、必要に応じて、その所定量を
添加することが可能である。

【0018】尚、本発明においては、成分(B)と成分
(C)とが前述した式(1)のように反応して深部硬化剤で
ある水を生成することが重要であるから、成分(B)と成
分(C)とは、このような反応が速やかに生じるものが選
択使用されることは勿論であり、また任意的に使用され
る各種配合剤も、かかる水分の生成を阻害しないように
選択使用される。

【0019】かかる本発明の組成物は、空気中の水分の
存在により硬化するとともに、該硬化と同時にその深部
で水が生成することから、表面からの硬化のみならず、
その内部からも硬化を生じる。従って、速硬化性及び深
部硬化性が大幅に向上している。また2液梱包して使用
時にこれを混合する方式とした場合、2液を1:1混合
とすることが容易でありという特性を持ち、さらにこの
(B)及び(C)成分が容易に入手し得るものであることか
ら実用性が極めて高い。

【0020】本発明の組成物は、その速硬化性と深部硬
化性の点から自動車用オイルシール材料として適してい
るほか、近年工程の合理化要求の高い電気電子用シーリ
ング材、ポッティング材としても有利に使用できるもの
である。

【0021】

【実施例】以下の実施例において、粘度は25°Cでの測定
値を示したものである。

比較例1

分子鎖両末端がトリメトキシシリル基で封鎖された、粘
度が5,000cStのジメチルポリシロキサン100g、ジブ
チルスズジラウレート0.2g、沈降性シリカ50g、煙
霧質シリカ8gを無水の状態で混合して硬化性シリ
コンゴム組成物を調製した。この組成物を用いて厚さ2

mmのシートを作り、20°C-50%RHの雰囲気下で1時間
放置してゴム弾性体とし、JIS K 6301に従ってゴム物性
を調べたところ表1に示した結果が得られた。また上記
組成物を直径20mm、長さ100mmのガラス円筒管に注入
し、20°C-55%RHの雰囲気下で24時間硬化を行った。
硬化後にガラス管を破壊して硬化物を取り出し、ゴム状
弾性体となった部分の厚みを測定したところ、4mmであ
った。

【0022】実施例1

分子鎖両末端がトリメトキシシリル基で封鎖された、粘
度が5,000cStのジメチルポリシロキサン100g、アセ
トン0.58g(0.01モル)、ノルマルブチルアミン1.
29g(0.01モル)、ジブチルスズジラウレート0.2g、
沈降性シリカ50g、煙霧質シリカ8gを無水の状態で
混合して硬化性シリコンゴム組成物を調製した。この
組成物を用いて、比較例1と同様にしてゴム特性を調
べた。結果を表1に示す。またこの組成物を用いて、比
較例1と同様にして、ガラス円筒管を用いて硬化を行
い、ゴム状弾性体となった部分の厚みを測定したところ、
100mmであった。このことから、本発明の組成物
は、深部硬化性に優れていることが理解される。

【0023】比較例2

分子鎖両末端がビニルジイソプロペノキシシリル基で封
鎖された粘度が20,000cStのジメチルポリシロキサン1
00g、テトラメチルグアニジルプロビルトリメトキシシ
ラン1.0g、煙霧質シリカ10gを無水の状態で混合し
て硬化性シリコンゴム組成物を調製した。この組成物
を用いて、比較例1と同様にしてゴム特性を調べた。結
果を表1に示す。

【0024】実施例2

分子鎖両末端がビニルジイソプロペノキシシリル基で封
鎖された粘度が20,000cStのジメチルポリシロキサン1
00g、アセトン0.58g(0.01モル)、γ-アミノプロ
ビルトリエトキシシラン2.21g(0.01モル)、テトラ
メチルグアニジルプロビルトリメトキシシラン1.0g、
煙霧質シリカ10gを無水の状態で混合して硬化性シリ
コンゴム組成物を調製した。この組成物を用いて、比
較例1と同様にしてゴム特性を調べた。結果を表1に示
す。

【0025】比較例3

分子鎖両末端がビニルジイソプロペノキシシリル基で封
鎖された粘度が4,500cStのポリプロピレンオキシド1
00g、ジブチルスズジラウレート1.0g、炭酸カルシ
ウム200gを無水の状態で混合して硬化性シリコンゴ
ム組成物を調製した。この組成物を用いて、比較例1と
同様にしてゴム特性を調べた。結果を表1に示す。

【0026】実施例3

分子鎖両末端がビニルジイソプロペノキシシリル基で封
鎖された粘度が4,500cStのポリプロピレンオキシド1
00g、γ-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン

12.4g (0.05モル)、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン 11.1g (0.05モル)、ジブチルスズジオクトエート 1.0g、炭酸カルシウム 200gを無水の状態で混合して硬化性シリコーンゴム組成物を調製した。この組*

*成物を用いて、比較例1と同様にしてゴム特性を調べた。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	比較例1	実施例1	比較例2	実施例2	比較例3	実施例3
硬さ (JIS-A)	測定不能	20	測定不能	15	測定不能	30
伸び (%)	測定不能	300	測定不能	620	測定不能	300
引張強さ (kgf/cm ²)	測定不能	18	測定不能	20	測定不能	10

硬さは、JIS K 6301のA型スプリング式試験機を用いて測定した。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、縮合硬化型の室温硬化

性シリコーンゴム組成物の硬化性が著しく改善され、速硬化性及び深部硬化性が顕著に向上した。